

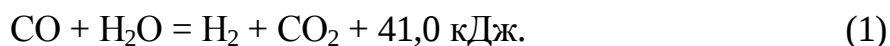
А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, *О.Л. СІНЧЕСКУЛ*,
В.О. ЛОБОЙКО, *Н.Б. МАРКОВА*, НТУ “ХПІ”, м. Харків, Україна

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ІМОВІРНИХ ПРОМОТОРІВ КАТАЛІЗАТОРА СТК

У статті наведено результати аналізу різноманітних промоторів каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою. Запропоновано універсальну формулу, яка дає можливість приблизно оцінити каталітичний потенціал додатків, які промотують каталізатор СТК. Встановлено, що більшість з відомих оксидів, як промоторів, дозволяють проводити процес конверсії за більш низьких температур ніж Fe_3O_4 . Сполуки V_2O_5 , MnO та MoO_2 навпроти за температури 350°C не виявляють необхідної активності. Стосовно Bi_2O_3 PbO , то за даних умов конверсії їх застосування неможливо за рахунок доволі низької температури плавлення їх активних фаз.

The results of analysis of different promoters for high temperature CO shift conversion catalyst are represented. A Universal formula was suggested. It allows to estimate catalytic potential approximately of additives that are promoters for HTC catalyst. It is defined that the majority of known oxides – promoters allow to hold a conversion process at lower temperatures than Fe_3O_4 . Compounds V_2O_5 , MnO and MoO_2 do not show the required activity at 350°C . As far as Bi_2O_3 and PbO are concerned it is impossible to use them as promoters for HTC catalyst because of low melting point of their active phases.

Каталітична реакція конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою є складовою частиною процесу одержання синтез-газу для виробництва амоніаку. Вона протікає за таким рівнянням (1):



В промислових умовах процес здійснюється в дві ступені.

На першій, так званій середньотемпературній, конверсію проводять на оксидному залізохромовому каталізаторі в області температур $320 - 450^\circ\text{C}$. Це забезпечує високу інтенсивність процесу за неповному перетворенні СО, яке обумовлено станом рівноваги.

Після першої ступені одержують конвертований газ із залишковою концентрацією СО приблизно $2,5 - 3,5$ об. %.

Другу ступень проводять за температури $180 - 240^\circ\text{C}$.

Так як у цьому випадку конвертується незначна кількість СО, то температура в шарі каталізатора підвищується на $20 - 25^\circ\text{C}$ (10°C на 1% СО), що дозволяє про-

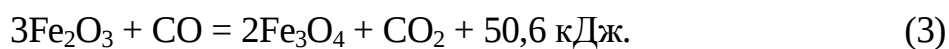
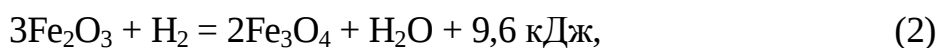
водити процес практично до рівноваги. Отриманий конвертований газ містить не більше 0,5 – 0,8 об. % Карбон (II) оксиду [1].

Конверсія Карбон (II) оксиду є зворотною й екзотермічною реакцією, і за принципом Ле-Шательє її слід проводити по можливості за більш низьких температур, але для цього необхідно мати відповідні каталізatori. Стосовно тиску, то воно згідно з принципом Ле-Шательє не впливає на вихід цільового продукту, але значно збільшує продуктивність агрегатів, причому пропорційно його зростанню.

Позитивний вплив на швидкість процесу також виявляє і підвищення концентрації водяної пари. Однак збільшення її кількості в парогазовій суміші, що піддається конверсії, вимагає технологічного та економічного обґрунтування, що, в свою чергу, пов'язане із проведенням додаткових досліджень. Тому повнота протікання реакції (1) буде визначатися, в основному, температурою процесу і природою каталізатора [2].

Для зміщення рівноваги убік утворення продуктів реакції, а саме H_2 необхідно зниження температури. У той же час, для досягнення достатньої швидкості процесу конверсії нажалі треба підвищувати температуру, що може призвести до збільшення швидкості зворотного процесу, до утворення вихідних речовин. Тому, щоб знизити температуру перебігу реакції (1) та прискорити досягнення рівноважного стану, необхідний відповідний каталізатор.

Зараз використовуються залізохромові контакти, які добре зарекомендували себе за досить довгий час роботи. Активною фазою всіх залізохромових каталізаторів відносно реакції конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою є магнетит – Fe_3O_4 . До первісного складу товарного каталізатора входить $\alpha-Fe_2O_3$ – кристалічний оксид Феруму ромбоєдричної структури. Для перетворення $\alpha-Fe_2O_3$ в активний магнетит каталізатор відновлюють газовою сумішшю, яка містить CO , H_2 , CO_2 і водяну пару. Процес проводять за температури не вище $500\text{ }^{\circ}C$ і атмосферним тиском за наступними реакціями (2) і (3):



Хром (III) оксид, який входить до складу даного каталізатора, відіграє роль текстурного промотора, який збільшує термостійкість каталізатора. На разі нагрівання каталізатора в процесі його відновлення з'являється Fe_3O_4 за реакціями

(2) і (3), який зв'язує Cr_2O_3 в шпінель. А той магнетит, що залишився, утворює зі шпінеллю твердий розчин типу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, в результаті того, що обидва компонента мають одну і ту ж кубічну ґратку [3].

Порівняння активності чистої фази Fe_3O_4 і твердого розчину показує, що їх каталітичні властивості приблизно однакові [4].

Також використовують деякі активуючі добавки до каталізатора, які підвищують його активність. Вони змінюють хімічний склад каталізатора і тим самим прискорюють цільову реакцію.

У теперішній час спеціалісти в області каталізу вже визначилися з найбільш оптимальним складом каталізатора СТК.

І вітчизняні, і закордонні промислові залізохромові каталізатори містять, у перерахунку на оксиди, 80 – 90 мас. % Ферум (III) оксиду і 7 – 10 мас. % Хром (III) оксиду, а також іноді 1,5 – 2,5 мас. % Купрум (II) оксиду як промотора, що підвищує активність.

Стосовно імовірних активуючих добавок, які можна вводити до складу даного контакту для покращення його каталітичних властивостей, то найбільш відомими з літератури є оксиди Купруму (II), Мангану (IV), Цинку, Кобальту (II), Ніколу (II), Плюмбуму (II), Аргентуму, Стибію (III), Молібдену (IV), Стануму (IV), Бісмуту (III), Кадмію (II), Ванадію (V) тощо [5].

Нажаль причина і механізм їх каталітичної дії до сьогодення часу поки що не визначені.

Детальний аналіз особливостей проведення деяких каталітичних процесів, а також фізико-хімічних властивостей активних компонентів каталізатора СТК і запропонованих раніше промоторів дав змогу вивести універсальну формулу стосовно оцінки оптимальної температури роботи того або іншого промотора:

$$T_{\text{опт}} = T_{\text{пл. (р.)}} \cdot K, \quad (4)$$

де $T_{\text{опт}}$ – оптимальна температура роботи промотора; $T_{\text{пл. (р.)}}$ – температура плавлення або розкладання його активної фази після відновлення каталізатора; K – емпіричний коефіцієнт температурної залежності.

За основу каталітично активної речовини обрали магнетит Fe_3O_4 .

В процесі термічної обробки він не піддається плавленню, а розкладається за температури 1538°C ($T_p = 1538^\circ\text{C}$) [6].

Оптимальна температура проведення процесу середньотемпературної кон-

версії Карбон (II) оксиду водяною парою становить 350 °С [2]. Отже, відповідно формулі (4) коефіцієнт К буде становити 0,23.

Таким чином вказана формула прийматиме вигляд:

$$T_{\text{опт}} = 0,23T_{\text{пл. (р.)}} \quad (5)$$

Дана залежність дозволяє доволі точно прогнозувати оптимальну температуру роботи обраного додатку, який промотує каталізатор в умовах проведення процесу парової конверсії СО.

Детальні дані наведені в таблиці.

Таблиця

Температурні характеристики можливих промоторів каталізатора СТК

№	Промотор	Активна фаза	$T_{\text{пл. (р.)}}$, °С	$T_{\text{опт}}$, °С
1	CuO	Cu	1084,5	250
2	NiO	Ni	1455	335
3	CdO	CdO	900	207
4	Ag ₂ O	Ag	962	221
5	V ₂ O ₅	V ₂ O ₃	1970	453
6	ZnO	ZnO	1300	299
7	MnO	MnO	1780	409
8	MoO ₂	MoO ₂	1800	414
9	CoO	Co	1494	344
10	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	655	151
11	Bi ₂ O ₃	Bi	272	–
12	SnO ₂	SnO ₂	1630	375
13	PbO	Pb	327,5	–

Достовірність розрахункових даних підтверджується тим, що визначена оптимальна температура для активного CuO становить 250 °С. Це відповідає тим температурним умовам, в яких відбувається низькотемпературна конверсія СО водяною парою на каталізаторі НТК, де CuO є основним активним компонентом.

Також аналіз наведених в таблиці даних дає змогу стверджувати, що оксиди Бісмуту (III) та Плюмбуму (II) не можуть бути використані як промотори.

Це пояснюється тим, що в процесі відновлення каталізатора СТК оксиди вказаних металів легко переходять до металічного стану.

В такому вигляді вони мають доволі низьку температуру плавлення ($T_{\text{пл.}}^{\text{Pb}} = 375,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ та $T_{\text{пл.}}^{\text{Bi}} = 272 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в той час, як оптимальна температура самої конверсії становить $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отже за умов проведення процесу середньотемпературної конверсії СО вони будуть спікатися, і, відповідно, буде зменшуватися їх питома поверхня, що у підсумку призводить до зниження активності самого каталізатора.

Зразки під номерами 1 – 4 та 6, 9 і 10 дозволяють проводити процес конверсії за більш низьких температур ніж Fe_3O_4 . Останні ж навпроти за умов $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ не виявляють необхідної активності.

Таким чином, знайдена залежність оптимальної температури процесу від температур плавлення, або розкладання активних фаз імовірних промоторів середньотемпературного контакту дає можливість оцінити їх каталітичний потенціал і без особливих трудоемних витрат визначити фізико-хімічну доцільність їх використання за даних умов.

Список літератури: 1. Семенов В.П. Производство аммиака / [В.П. Семенов, Г.Ф. Киселев, А.А. Орлов и др.]; под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с. 2. Товажнянський Л.Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, І.О. Слабун та ін.]; під ред. О.Я. Лобойка. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 536 с. 3. Кукушкин И.И. О причинах потери активности и работоспособности катализатора конверсии оксида углерода / И.И. Кукушкин. – Луганск: Луганское областное издательство, 1961. – 87 с. 4. Маркина М. И. Исследование каталитической активности железохромовых катализаторов в процессе взаимодействия окиси углерода с водяным паром. / [М.И. Маркина, Г.К. Боресков, Ф.П. Ивановский и др.] // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2. – С. 867. 5. Лобойко А.Я. История, проблемы и перспективы железохромового катализатора конверсии оксида углерода (II). / [А.Я. Лобойко, Е.А. Михайлова, Н.Б. Маркова и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 116 – 128. 6. Р.А. Лидин. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – 480 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10